

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-249681

(43)Date of publication of application : 28.09.1993

---

(51)Int.Cl. G03F 7/039

C08K 5/10

C08L101/00

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/029

H01L 21/027

// C07C 69/96

---

(21)Application number : 04-031259 (71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

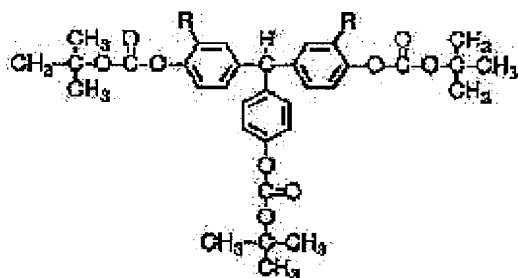
(22)Date of filing : 23.01.1992 (72)Inventor : UMEDA SHINICHI  
KOYANAGI TAKAO  
KITAORI TOMOYUKI  
FUKUNAGA MASANORI  
NAGASAWA KOTARO

---

(54) ACID DECOMPOSABLE COMPOUND AND POSITIVE RADIATION SENSITIVE  
RESIST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a resist composition sensitive to radioactive ray such as far ultraviolet ray electron beam and X-ray, excellent in sensitivity, residual film ratio and resolution and excellent in heat resistance and dry etching resistance by using an acid decomposed compound of a specific compound.



**CONSTITUTION:** An alkali soluble resin, a compound generating acid by responding to radioactive ray and a compound expressed by a formula are contained. In the formula, R is hydrogen or methyl group. The compound expressed by the formula exhibits acid

decomposability, has large effect to suppress the solubility of the alkali soluble resin to an alkali developer and is able to make the resist composition sufficiently hardly soluble in the alkali developer. And the compound is easily decomposed by the acid generated from the acid generating agent by the irradiation of radioactive ray to be changed to a phenol derivative. As a result, the solubility to the alkali developer is enhanced and the difference of dissolving speed in the alkali developer between a radioactive ray irradiated part and a non-irradiated part is increased and a transfer pattern with high contrast is obtained.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

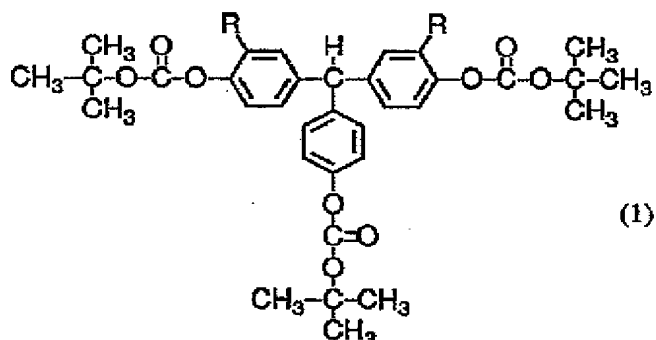
**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1]A formula (1)

[Formula 1]



In the inside R of (formula (1), hydrogen or a methyl group is shown. Compound which is) and is shown [Claim 2]A positive type radiation-sensitive resist composition containing a compound shown by alkalis soluble resin, a compound which induces radiation and generates acid, and the formula (1) according to claim 1

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the radiation-sensitive resist composition which induces radiation, such as ultraviolet rays, a far ultraviolet ray, an electron beam, and X-rays.

It is related with the positive type radiation-sensitive resist composition which is used in the case of manufacture of integrated circuits, such as IC and LSI, and a mask and in which the alkaline development for micro processing is possible in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, in manufacture of an integrated circuit etc., substrates, such as a silicon wafer which applied resist, are irradiated with radiation through a mask, a minute pattern is formed by carrying out the development of it, and processing a board part subsequently using the pattern is performed.

Although g line (436 nm) and i line (365 nm) are used for the present exposure device, In recent years, with high integration of the element of an integrated circuit, use of far ultraviolet rays, such as a high-resolution excimer laser, an electron beam, X-rays, etc. is considered, and the request to the resist material which induces these radiation is increasing. A positive resist and negative resist are known as resist used now.

[0003]The resin composition containing chloromethylation polystyrene or chlorination polymethylstyrene which made polystyrene trunk polymer as a negative resist composition which induces radiation, such as a far ultraviolet ray, an electron beam, and X-rays, is publicly known. In order to raise resolution, generally the development by an alkaline aqueous solution is advantageous, but. Although those constituents are high sensitivity and have the advantage of excelling in dry etching resistance, it is necessary to perform the development by an organic solvent, and has the fault that a transfer pattern is distorted under the influence of swelling in that case, or resolution is inferior by exfoliation of a film.

[0004]As a positive resist composition, although polymethylmethacrylate and a polyolefine sulfone are publicly known, the sensitivity of the former of a thing excellent in resolution is dramatically low, and the latter has the fault that dry etching is impossible, although sensitivity is high. The trial which uses oxy diazo compounds currently indicated by U.S. Pat. No. 4339522 and Chemische Berichte 92, and 130 (19959), such as meld rum acid and dimedone, as a positive resist composition is also made. There is a fault that these constituents are unstable to thermal load although a problem does not have dry etching resistance with sufficient resolution at an alkaline development type, either, a oxy azo compound will sublime between prebaking and most quantity will be lost.

[0005]the positive resist composition which consists of a compound which replaced the hydroxy group of polyvinyl phenol resin with the third butoxycarbonyl group (henceforth a tBOC basis) selectively as alkalis soluble resin, and a compound (henceforth an acid generator) which generates acid by radiation irradiation on the other hand — and, The positive resist composition which consists of the third butylester resin of polyvinyl benzoic acid and an acid generator is known (Proceedings SPIE, 1086, 11 (1989)). Although \*\*\*\*\* efficiently with the acid by which it was generated is publicly known in the former constituent as for a tBOC basis, it has the fault that that it is hard to attach the dissolution rate difference over the alkali developing solution in a radiation irradiation part and a non-irradiation part resolution is inferior. It has the fault of the catabolic rate being slow generally although the acid by which it was generated decomposes the third butylester of polyvinyl benzoic acid in

the latter constituent and polyvinyl benzoic acid is generated, and as a result being hard to raise sensitivity.

[0006] On the other hand, the positive resist composition which consists of third butoxycarbonyl-ized bisphenol A and an acid generator as novolak resin and an acidolysis nature compound as alkalis soluble resin is known (Proceedings SPIE, 920, 60 (1988)). Although the acid by which it was generated decomposes and the third butoxycarbonyl-ized bisphenol A increases the alkali solubility of novolak resin, Since the dissolution depressor effect of the third butoxycarbonyl-ized bisphenol A is low, it has the fault that that it is hard to attach the dissolution rate difference over the alkali developing solution in a radiation irradiation part and a non-irradiation part resolution is inferior.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It responds to radiation, such as a far ultraviolet ray, an electron beam, and X-rays, and development of the positive type radiation-sensitive resist composition excellent in sensitivity, a remaining rate of membrane, the good heat resistance of definition, and dry etching-proof nature in which the alkaline development for micro processing is possible is called for.

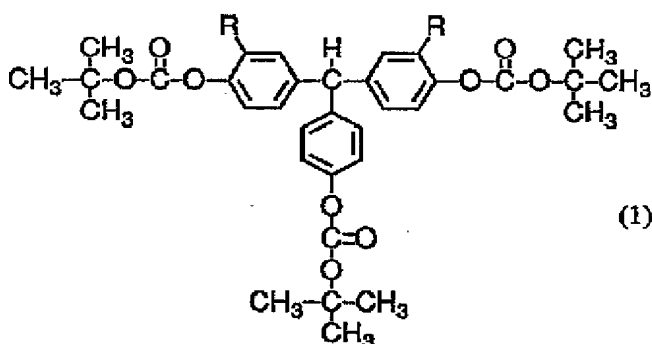
[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention persons result in this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that a technical problem which was described above should be solved. That is, this invention is (1) type (1).

[0009]

[Formula 2]

[0010]



In the inside R of (formula (1), hydrogen or a methyl group is shown. The positive type radiation-sensitive resist composition containing the compound shown in the compound (2) alkalis soluble resin which is) and is shown, the compound which

induces radiation and generates acid, and the preceding clause (1) by the formula (1) of a statement is provided.

[0011] This invention is explained in detail. The compound shown by the formula (1) of this invention has a remarkably large effect which shows acidolysis nature and controls the solubility to the alkali developing solution of alkalis soluble resin compared with the above-mentioned third butoxycarbonyl-ized bisphenol A. A resist composition can be made to fully make it refractory to an alkali developing solution. The acid by which it was generated from the acid generator by the exposure of radiation decomposes easily (acidolysis nature), and the compound shown by a formula (1) changes to a phenol derivative (see drawing 1). The solubility over an alkali developing solution will increase by this, the dissolution rate difference over the alkali developing solution in a radiation irradiation part and a non-irradiation part will become large, and the high transfer pattern of contrast can be obtained.

[0012] A compound expressed with a formula (1) of this invention is a formula (2).

[0013]

[Formula 4]

[0014] In the inside R of (formula (2)), hydrogen or a methyl group is shown. It can obtain by the condensation reaction of the hydroxy compound and 2 di-carbonate t-butyl which are) and are expressed. 1 Eq of compounds and 2 thru/or 4 Eq of 2 di-carbonate t-butyl which are expressed with a formula (2) Namely, a tetrahydrofuran, Diethylether, acetone, methyl ethyl ketone, dioxane, benzene, Dissolve in organic solvents, such as toluene, and, subsequently to this solution, triethylamine, 1 thru/or 10 Eq of bases, such as pyridine, dimethylaniline, diethylaniline, diazabicycloundecen, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium bicarbonate, and potassium bicarbonate, are added, and it heats for 1 thru/or 40 hours, and is made to condense at the temperature of 40 thru/or 90 \*\*. Subsequently, the solvent of reaction mixture can be distilled off, water-soluble solvents, such as acetone, methanol, and ethanol, can be added, and an object can be obtained by drying the output which poured out the solution underwater and deposited after filtration and rinsing. When a water-soluble solvent is used for reaction mixture, an object can be obtained by drying the output which poured out reaction mixture underwater and deposited after filtration and rinsing.

[0015] As an example of a compound shown by a formula (1), tris(4-third buthoxycarbonyloxy phenyl) methane and the third buthoxycarbonyloxy

phenylmethane of bis(4-third butoxycarbonyloxy 3-methylphenyl)-4-are mentioned. These acidolysis nature compounds are independent, or can be used together and used.

[0016]As alkalis soluble resin used in a positive type radiation-sensitive resist composition of this invention, Although phenol novolak resin, cresol novolak resin, polyvinyl phenol, a methyl acrylate (meta) (meta) acrylic acid copolymer, a styrene maleic acid copolymer, etc. are mentioned, All things with an acidolysis nature compound which shows fusibility to alkali and is shown by a formula (1), and compatibility can be used.

[0017]As an acid generator which forms or emits acid at the time of an exposure of radiation used in a positive type radiation-sensitive resist composition of this invention, many compounds and a mixture of those are mentioned. Diazonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, a seleno NIUMU salt, arsonium salt, a metallocene complex, a halogenated compound, and a sulfonic ester ghost are mentioned to this. As an example of these compounds, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2 (2), 283 of (1989) A page to 284 Although what is missing from a page and is indicated as a photo-oxide generating agent is mentioned, it can use without being limited to these, if it is a compound which generates acid by radiation irradiation.

[0018]When a content ratio of each ingredient makes total solids 100 weight sections in this invention, alkalis soluble resin, It is desirable to contain from 0.1 a compound preferably shown by 65 to 85 weight-section \*\*\*\* (1) 90 weight sections from 60, and to make 10 to 30 weight sections and ten weight sections of acid generators contain [ 0.5 ] preferably 15 weight sections 40 weight sections from 5. Since an adverse effect will be brought to sensitivity, pattern shape, resolution, alkali solubility, and dry etching-proof nature if it deviates from the above-mentioned range, it is not desirable.

[0019]A positive type radiation-sensitive resist composition of this invention usually dissolves in an organic solvent, and is used in a form of a sensitizing solution. As an organic solvent used, under the present circumstances, ethylcellosolve acetate, Methyl-cellosolve acetate, propylene-glycol-methyl-ether acetate, (Ethoxypropyl) Acetate, diethylene glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, methyl cellosolve, ethylcellosolve, Butyl acetate, amyl acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, methyl lactate, ethyl lactate, butyl lactate, etc. can be mentioned. These may be used independently and may be mixed two or more sorts.

[0020]The positive type radiation-sensitive resist composition of this invention can

add additive agents, such as a spectral sensitization agent, a plasticizer, optical alterant, a color, an adhesion improver, and a surface-active agent, according to a use further.

[0021]Next, how to form a minute pattern using a constituent produced by doing in this way is explained. It filters, after the solids concentration dissolves in a solvent which described a constituent of this invention above so that it may become 10 to 40% from 5 preferably 60%, and it adds the aforementioned additive agent to it if needed, and an insoluble matter is removed, and it is considered as a sensitizing solution. This sensitizing solution on a substrate like a silicon wafer or a chromium deposition plate first, Apply with a spinner etc., obtain a uniform film and then this 70 to 130 \*\*, After drying a coat by carrying out bake at temperature of 80 to 120 \*\* preferably, It irradiates with radiation, such as ultraviolet rays, an electron beam, and X-rays, under use of a mask as occasion demands, A detailed pattern can be transferred on a substrate by heating 120 \*\* at temperature of 80 to 110 \*\* preferably from further 70, performing sensitization reaction processing, and carrying out a development by an alkaline aqueous solution of concentration moderate subsequently.

[0022]Heat-treatment after radiation irradiation is processing for carrying out sensitization of the sensitivity of a feeling radiation resist composition of a positive type, and it is preferred to carry this out, also in order to attain the purpose of this invention. When this treatment temperature cannot obtain practical sensitivity at less than 70 \*\* but exceeds 120 \*\*, a transfer pattern becomes thin and there is a possibility that a good pattern may no longer be obtained.

[0023]To a positive type radiation-sensitive resist composition of this invention, as an alkali developing solution, Although inorganic alkali solution, such as organic alkali solution, such as tetramethylammonium hydroxide, triethylamine, and triethanolamine, sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, and potassium carbonate, can be used, In an integrated circuit manufacturing process, it is desirable to use organic alkali solution. a substrate which performed radiation irradiation afterbaking processing -- these developing solutions -- 10 \*\* -- or -- 35 \*\* is 15 \*\* thru/or 30 \*\* in temperature preferably -- 1 minute -- or a resist pattern can be preferably obtained 0.5 minute thru/or by developing negatives for 10 minutes for 30 minutes.

[0024]A positive type radiation-sensitive resist composition of this invention has high sensitivity to radiation, and a transferred pattern does not have swelling, is extremely excellent in resolution, and extremely excellent also in dry etching resistance and heat resistance further.

[0025]



[Example] Although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0026] Synthetic tris(4-hydroxyphenyl) methane of example 1 tris(4-third butoxycarbonyloxy phenyl) methane 5.0g (17.1mmol) and 2 di-carbonate t-butyl It is a tetrahydrofuran about 11.5 g (52.7mmol). It was made to dissolve in 30 ml. Subsequently, it is triethylamine to this solution. After adding 5.3 g (52.4mmol), heating flowing back was carried out for 8 hours. When reaction mixture was cooled to the room temperature and this was poured out underwater, the white crystal deposited. This was separated, it washes with water, vacuum drying was carried out, and 8.6 g of objects were obtained.

[0027] Next, the analytical data of this thing are shown.

(\*\*) Melting point 100-102 \*\* (\*\*) Mass\*1/(M+1)<sub>e</sub>=593 (\*\*) <sup>1</sup>H NMR\*2 delta 1.56 ppm (s, 27H), 5.52 (s, 1H), 7.08 (s, 12H) (\*\*)s UV\*3 lambda<sub>max</sub> 273,265nm [0028]\*1 Mass is a brief sketch of a mass spectrum. It measures with a chemical ionization method and ion (M+1) is detected. It is the same also in the following examples. \*2 <sup>1</sup>H NMR is a brief sketch of a proton nuclear magnetic resonance spectrum. CDCl<sub>3</sub> solvent. Tetramethylsilane standard. It is the same also in the following examples. \*3 UV is a brief sketch of an electron spectrum. Ethanol solvent. It is the same also in the following examples.

[0029] Example 2 screw. (4-third butoxycarbonyloxy 3-methylphenyl) synthetic bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)-4-hydroxy phenylmethane of the third butoxycarbonyloxy phenylmethane of-4- 3.0 g (9.36mmol) and 2 di-carbonate t-butyl . It is a tetrahydrofuran about 6.4 g (29.3mmol). It was made to dissolve in 30 ml. subsequently, this solution — diazabicycloundecen 4.4 g (28.9mmol) was added — afterbaking was carried out and heating flowing back was carried out for 3 hours. It is methanol after distilling off about a solvent. When 50 ml was added and this was poured underwater, the white solid deposited. This was separated, it washes with water, vacuum drying was carried out, and 4.4 g of objects were obtained.

[0030] Next, the analytical data of this thing are shown.

(b) Glass transition point 52 \*\* (\*\*) Decomposition point . 174 \*\* (\*\*) Mass /(M+1)<sub>e</sub>=621 (\*\*) . <sup>1</sup>H . NMR. delta 1.55ppm(s,27H),2.16(s,6H),5.43(s,1H),6.88(dd,J=8.3,2.2Hz,2H),6.96(d,J=2.2Hz,2H),6.98(d,J=8.3Hz,2H),7.08 (s, 4H) (\*\*) . UV lambda<sub>max</sub> 274,267nm [0031]m of the example 3 weight average molecular weight 10,000, p-cresol-novolak-resin 80 weight section, As an acid generator, as triphenylsulfonium trifluoro methanesulfon acid chloride 3 weight section and an acidolysis nature compound of this invention. The sensitizing solution

was obtained by dissolving in ethyl lactate SETETO and filtering the obtained solution under pressure using a membrane filter with the aperture of 0.2 micrometer so that the concentration of those total solids may be 24% about said tris(4-third buthoxycarbonyloxy phenyl) methane 17 weight section.

[0032]Next, the regist layer of 1.0 micrometer of thickness was obtained by carrying out spin coating of the sensitizing solution produced by doing in this way by a spin coater for 30 seconds at 4,000 rpm on the chromium vacuum evaporation board which performed the surface treatment by the publicly known method, and drying for 90 seconds on a hot plate with a skin temperature of 100 \*\*. Subsequently, after using Elionix, Inc. make ELS-3300 electron beam lithography system for this regist layer and irradiating it with the electron beam of the energy of 1.3microC/cm<sup>2</sup> with the accelerating voltage of 20 kV, By performing a heating sensitization reaction for 300 seconds on a hot plate with a skin temperature of 90 \*\*, and being immersed in the tetramethylammonium hydroxide solution of 2.38 % of the weight of concentration for 120 seconds at 23 \*\*, dissolution removal of the electron beam irradiation part was carried out, and the pattern was obtained. This transfer pattern had not less than 95% of residual membrane, and sectional shape was a rectangle. It was checked that the minimum line width has the resolution of 0.3 micrometer.

[0033]Styrene maleic acid monomethyl ester copolymer 65.0 weight section of the example 4 weight average molecular weight 20,000, As an acid generator, as diphenyliodonium trifluoro methanesulfon acid chloride 1.0 weight section and an acidolysis nature compound of this invention. Third buthoxycarbonyloxy phenylmethane of bis(4-third buthoxycarbonyloxy 3-methylphenyl)-4-30 weight section is dissolved in ethylcellosolve acetate so that those total-solids concentration may be 20%, The sensitizing solution was obtained by filtering the obtained solution under pressure using a membrane filter with the aperture of 0.2 micrometer.

[0034]Next, the regist layer of 1.0 micrometer of thickness was obtained by carrying out spin coating of the sensitizing solution produced by doing in this way by a spin coater for 30 seconds at 4,000 rpm on the silicon substrate which performed the surface treatment by the publicly known method, and drying for 60 seconds on a hot plate with a skin temperature of 80 \*\*. Subsequently, after irradiating this regist layer with ultraviolet rays with a wavelength of 254 nm via the mask in which the pattern was drawn, By performing a heating sensitization reaction for 300 seconds on a hot plate with a skin temperature of 80 \*\*, and being immersed in the tetramethylammonium hydroxide solution of 2.38 % of the weight of concentration for

60 seconds at 23 \*\*, dissolution removal of the UV irradiation part was carried out, and the pattern was obtained. This transfer pattern had not less than 90% of residual membrane, and sectional shape was a rectangle. It was checked that the minimum line width has the resolution of 0.35 micrometer.

[0035]Polyvinyl phenol 85 weight section of the example 5 weight average molecular weight 25,000, As an acid generator, as 9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonic acid-p-nitrobenzyl ester 5 weight section and an acidolysis nature compound of this invention. The sensitizing solution was obtained by dissolving in diethylene glycol dimethyl ether and filtering the obtained solution under pressure using a membrane filter with the aperture of 0.2 micrometer so that the solids concentration of \*\* and others may be 20% about tris(4-third butoxycarbonyloxy phenyl) methane 10 weight section.

[0036]Next, the resist layer of 1.0 micrometer of thickness was obtained by carrying out spin coating of the sensitizing solution produced by doing in this way by a spin coater for 30 seconds at 4,000 rpm on the silicon substrate which performed the surface treatment by the publicly known method, and drying for 60 seconds on a hot plate with a skin temperature of 110 \*\*. Subsequently, after irradiating this resist layer with ultraviolet rays with a wavelength of 365 nm via the mask in which the pattern was drawn, By performing a heating sensitization reaction for 600 seconds on a hot plate with a skin temperature of 80 \*\*, and being immersed in the tetramethylammonium hydroxide solution of 1.0 % of the weight of concentration for 60 seconds at 23 \*\*, dissolution removal of the UV irradiation part was carried out, and the pattern was obtained. This transfer pattern had not less than 90% of residual membrane, and sectional shape was a rectangle. It was checked that the minimum line width has the resolution of 0.40 micrometer.

[0037]

[Effect of the Invention]The acid by which it was generated by radiation irradiation decomposes the acidolysis nature compound of this invention easily, The positive type radiation-sensitive resist composition using this has the high sensitivity to radiation, and since the pattern transferred by the substrate does not have swelling, and resolution is extremely excellent and it is extremely excellent in dry etching resistance and heat resistance further, it is very useful to manufacture of an integrated circuit.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249681

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
C 0 8 K 5/10	K A S	7167-4 J		
C 0 8 L 101/00		7167-4 J		
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-31259

(22)出願日 平成4年(1992)1月23日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 梅田 真一

埼玉県浦和市井沼方263

(72)発明者 小柳 敬夫

埼玉県与野市上落合1090

(72)発明者 北折 智之

埼玉県三郷市早稲田8-9-4-301

(72)発明者 福永 誠規

埼玉県与野市上落合1090

(72)発明者 長澤 孝太郎

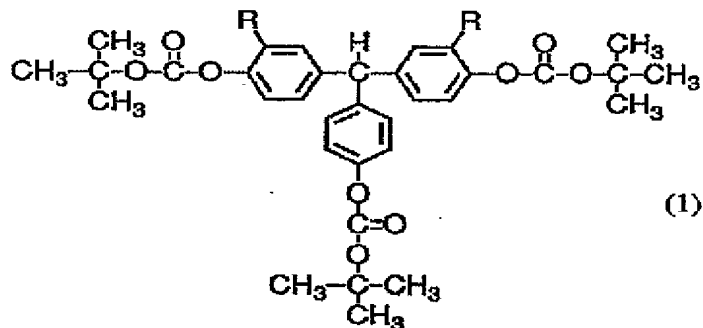
東京都練馬区南大泉4-53-4

(54)【発明の名称】 酸分解性化合物及びそれを含有するポジ型感放射線性レジスト組成物

(57)【要約】

【化1】

【構成】式(1)



(式中Rは水素あるいはメチル基を示す。)で示される酸分解性化合物、アルカリ可溶性樹脂及び放射線に感応し酸を発生する化合物を含有するポジ型感放射線性レジスト組成物。

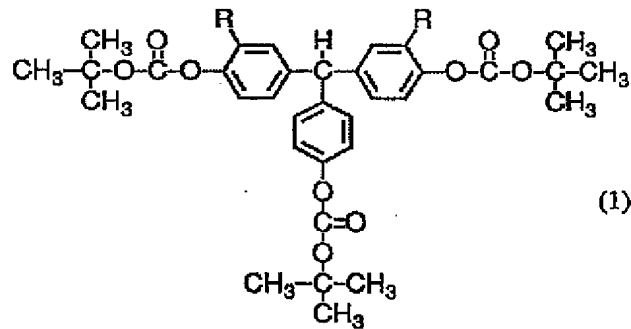
【効果】本発明の化合物は酸により分解する性質を示

し、これを含有するポジ型感放射線性レジスト組成物は放射線に対する感度が高く、基板上に転写されたパターンは膨潤がなく解像度が極めて優れ、さらにドライエッチング耐性及び耐熱性に極めて優れているので半導体集積回路の製造に有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

## 【化1】



(1)

(式(1)中Rは水素あるいはメチル基を示す。)で示される化合物

【請求項2】アルカリ可溶性樹脂、放射線に感応し酸を発生する化合物及び請求項1に記載の式(1)で示される化合物を含有することを特徴とするポジ型感放射線性レジスト組成物

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線に感応する感放射線性レジスト組成物に関するものであり、さらに詳しくは、ICやLSI等の半導体集積回路及びマスクの製造の際に用いられる微細加工用アルカリ現像可能なポジ型感放射線性レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体集積回路等の製造においては、レジストを塗布したシリコンウェハー等の基板にマスクを通して放射線を照射し、それを現像処理することで微細パターンを形成し、次いでそのパターンを利用して基板部分を加工することが行われている。現在露光装置にはg線(436nm)やi線(365nm)が用いられているが、近年、集積回路の素子の高集積化に伴い、更に解像度の高いエキシマレーザ等の遠紫外線、電子線、X線等の利用が検討されており、これらの放射線に感応するレジスト材料への要請が高まってきている。現在利用されているレジストとしては、ポジ型レジストとネガ型レジストが知られている。

【0003】遠紫外線、電子線、X線等の放射線に感応するネガ型レジスト組成物としてはポリスチレンを幹ポリマーとしたクロルメチル化ポリスチレンあるいはクロル化ポリメチルスチレンを含む樹脂組成物が公知である。解像度を上げるためには一般にアルカリ水溶液による現像処理が有利であるが、それらの組成物は高感度でかつドライエッチング耐性に優れるという利点があるが、有機溶剤による現像処理を行う必要がありその際膨潤の影響で転写パターンがゆがんだり、膜の剥離により解像度が劣るという欠点を有している。

【0004】またポジ型レジスト組成物としては、ポリ

メチルメタクリレートやポリオレフィンスルホンが公知であるが、前者は解像度が優れているものの感度が非常に低く、後者は感度は高いがドライエッチングができないという欠点を有している。又米国特許第4339522号及びChemische Berichte 92, 130(19959)に開示されているメルドラム酸やジメドン等のオキシアン化合物をポジ型レジスト組成物として利用する試みもなされている。これらの組成物は、アルカリ現像型で解像度が良くドライエッチング耐性も問題はないが、熱的負荷に対して不安定でありプリベークの間にオキシアン化合物が昇華してかなりの量が失われてしまうという欠点がある。

【0005】一方、アルカリ可溶性樹脂としてポリビニルフェノール樹脂のヒドロキシ基を部分的に第三ブトキシカルボニル基(以下tBOC基という)で置換した化合物と放射線照射により酸を発生する化合物(以下酸発生剤という)とからなるポジ型レジスト組成物及び、ポリビニル安息香酸第三ブチルエステル樹脂と酸発生剤とからなるポジ型レジスト組成物が知られている(Proceedings SPIE, 1086, 11(1989))。前者の組成物においてtBOC基は発生した酸により効率よく脱離することが公知であるが、放射線照射部と未照射部でのアルカリ現像液に対する溶解速度差がつきにくく解像度が劣るという欠点を有している。又後者の組成物においてポリビニル安息香酸第三ブチルエステルは発生した酸によって分解しポリビニル安息香酸を生成するがその分解速度は一般に遅く、その結果感度を上げにくいという欠点を有している。

【0006】他方、アルカリ可溶性樹脂としてノボラック樹脂、酸分解性化合物として第三ブトキシカルボニル化ビスフェノールA及び酸発生剤とからなるポジ型レジスト組成物が知られている(Proceedings SPIE, 920, 60(1988))。第三ブトキシカルボニル化ビスフェノールAは発生した酸により分解しノボラック樹脂のアルカリ溶解性を増すが、第三ブトキシカルボニル化ビスフェノールAの溶解抑制効果が低いため放射線照射部と未照射部でのアルカリ現像液に対する溶解速度差がつきにくく解像度が劣るという欠点を有している。

【0007】

20

30

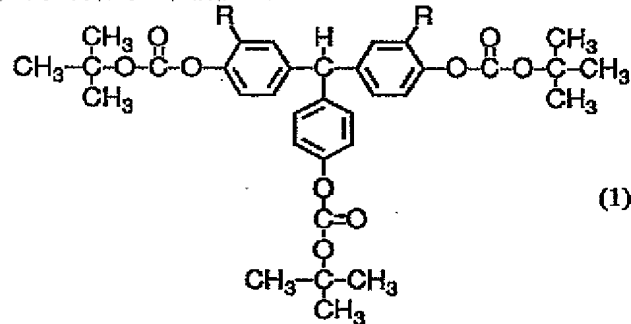
40

50

【発明が解決しようとする課題】遠紫外線、電子線及びX線等の放射線に感応し、感度、残膜率、解像性のよい耐熱性、耐ドライエッチング性に優れた微細加工用アルカリ現像可能なポジ型感放射線性レジスト組成物の開発が求められている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記した



(1)

(式(1)中Rは水素あるいはメチル基を示す。)で示される化合物

(2) アルカリ可溶性樹脂、放射線に感応し酸を発生する化合物及び前項(1)に記載の式(1)で示される化合物を含有することを特徴とするポジ型感放射線性レジスト組成物を提供する。

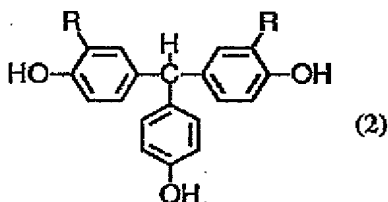
【0011】本発明を詳細に説明する。本発明の式

(1)で示される化合物は酸分解性を示し、前述の第三ブトキシカルボニル化ビスフェノールAに比べアルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解度を抑制する効果が著しく大きく、レジスト組成物をアルカリ現像液に対して十分に難溶化させることができる。(図1を参照)式(1)で示される化合物は、放射線の照射によって酸発生剤から発生した酸により容易に分解し(酸分解性)、フェノール誘導体に変化する。これによりアルカリ現像液に対する溶解性が高まり、放射線照射部と未照射部でのアルカリ現像液に対する溶解速度差が大きくなり、コントラストの高い転写パターンを得られることになる。

【0012】本発明の式(1)で表される化合物は、式(2)

【0013】

【化4】



(2)

【0014】(式(2)中Rは水素あるいはメチル基を示す。)で表されるヒドロキシ化合物と二炭酸ジ-tert-ブチルとの縮合反応によって得ることが出来る。即ち式(2)で表される化合物1当量と二炭酸ジ-tert-ブチル

ような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果本発明に到ったものである。すなわち本発明は、

(1) 式(1)

【0009】

【化2】

【0010】

2乃至4当量をテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン等の有機溶媒に溶解し、次いでこの溶液にトリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジアザビシクロウンデセン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の塩基を1乃至10当量添加し、40乃至90℃の温度で1乃至40時間加熱し縮合させる。次いで、反応液の溶媒を留去し、アセトン、メタノール、エタノール等の水溶性溶媒を加え、その溶液を水中に注ぎ析出した生成物を濾過、水洗後乾燥することで目的物を得ることが出来る。反応液に水溶性溶媒を用いたときには反応液を水中に注ぎ析出した生成物を濾過、水洗後乾燥することで目的物を得ることが出来る。

【0015】式(1)で示される化合物の具体例としては、トリス(4-第三ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-第三ブトキシカルボニルオキシ-3-メチルフェニル)-4-第三ブトキシカルボニルオキシフェニルメタンが挙げられる。またこれらの酸分解性化合物は、単独であるいは併用して使用することができる。

【0016】本発明のポジ型感放射線性レジスト組成物において用いるアルカリ可溶性樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、(メタ)アクリル酸メチルー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等が挙げられるが、アルカリに可溶性を示し式(1)で示される酸分解性化合物と相溶性のあるものはすべて用いることができる。

【0017】本発明のポジ型感放射線性レジスト組成物において用いる放射線の照射時に酸を形成又は放出する酸発生剤としては、多数の化合物及びその混合物が挙げられる。これにはジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、ス

ルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩、メタロセン錯体、ハロゲン化合物及びスルホン酸エステル化合物が挙げられる。これらの化合物の具体例としては、Journal of Photopolymer Science and Technology, 2(2), (1989)の283 ページから284 ページにかけて光酸発生剤として記載されているものが挙げられるが、放射線照射により酸を発生する化合物ならばこれらに限定されることなく用いることができる。

【0018】本発明において各成分の含有割合は、全固形分を100重量部としたとき、アルカリ可溶性樹脂は、60から90重量部、好ましくは65から85重量部又式(1)で示される化合物は、5から40重量部、好ましくは10から30重量部又酸発生剤は、0.1から15重量部、好ましくは0.5から10重量部含有させることが望ましい。上記の範囲を逸脱すると感度、パターン形状、解像度、アルカリ溶解性及び耐ドライエッチング性に悪影響をもたらすので好ましくない。

【0019】本発明のポジ型感放射線性レジスト組成物は、通常は有機溶剤に溶解して感光液の形で用いられる。この際用いられる有機溶剤としては、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、(エトキシプロピル)アセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルアセテート、アミルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルラクテート、エチルラクテート、ブチルラクテート等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上混合してもよい。

【0020】本発明のポジ型感放射線性レジスト組成物は、さらに用途に応じて、分光増感剤、可塑剤、光変色剤、染料、密着向上剤、界面活性剤等の添加剤を添加することができる。

【0021】次に、このようにして得られた組成物を用いて微細パターンを形成する方法について説明する。本発明の組成物を前記したような溶媒に、その固形分濃度が5から60%、好ましくは10から40%となるように溶解し、必要に応じて前記の添加剤を加えた後濾過を行い不溶物を取り除き感光液とする。この感光液をまずシリコンウェハーもしくはクロム蒸着板のような基板上に、スピンナー等で塗布し均一の膜を得、次にこれを70から130℃、好ましくは80から120℃の温度でベークすることにより塗膜を乾燥させた後、紫外線、電子線、X線等の放射線を必要によりマスクを使用下に照射し、さらに70から120℃、好ましくは80から110℃の温度で加熱し、増感反応処理を施し、次いで適度な濃度のアルカリ水溶液で現像処理することにより基板上に微細なパターンを転写することができる。

【0022】放射線照射後の加熱処理は、ポジ型感放射

線レジスト組成物の感度を増感するための処理であり、本発明の目的を達成するためにもこれを実施するのが好ましい。この処理温度が70℃未満では実用的な感度を得られず、120℃を越えると転写パターンが細り良好なパターンが得られなくなるおそれがある。

【0023】本発明のポジ型感放射線性レジスト組成物にはアルカリ現像液として、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機アルカリ水溶液を用いることができるが、集積回路製造プロセスにおいては、有機アルカリ水溶液を使用することが望ましい。放射線照射後加熱処理を行った基板をこれらの現像液で10℃乃至35℃、好ましくは15℃乃至30℃の温度で、1分乃至30分間、好ましくは0.5分乃至10分間現像することによってレジストパターンを得ることが出来る。

【0024】本発明のポジ型感放射線性レジスト組成物は、放射線に対する感度が高く、転写されたパターンは、膨潤がなく解像度に極めて優れ、さらにドライエッチング耐性及び耐熱性にも極めて優れている。

【0025】

【実施例】実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】実施例1

トリス(4-第三ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタンの合成

トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン 5.0 g (17.1 mmol) 及び二炭酸ジ-*t*-ブチル 11.5 g (52.7 mmol) をテトラヒドロフラン 30 ml に溶解させた。次いでこの溶液にトリエチルアミン 5.3 g (52.4 mmol) を加えた後8時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却し、これを水中に注ぐと白色の結晶が析出した。これを濾取し水で洗浄し真空乾燥させて目的物 8.6 g を得た。

【0027】次にこのものの分析データを示す。

(イ) 融点 100-102℃  
(ロ) Mass\*1 (M+1)/e = 593  
(ハ) 1H NMR\*2 δ 1.56ppm(s, 27H), 5.52(s, 1H), 7.08(s, 12H)  
(ニ) UV\*3 λmax 273, 265 nm

【0028】\*1 Mass は質量スペクトルの略記。化学イオン化法により測定し(M+1)イオンを検出。以下の実施例でも同じ。

\*2 1H NMRはプロトン核磁気共鳴スペクトルの略記。CDCl<sub>3</sub> 溶媒。テトラメチルシラン標準。以下の実施例でも同じ。

\*3 UVは電子スペクトルの略記。エタノール溶媒。以下の実施例でも同じ。

## 【0029】実施例2

ビス(4-第三ブトキシカルボニルオキシ-3-メチルフェニル)-4-第三ブトキシカルボニルオキシフェニルメタンの合成

ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン 3.0g(9.36mmol)と二炭酸ジ-*t*-ブチル 6.4g(29.3mmol)をテトラヒドロフラン 30mlに溶解させた。次いでこの溶液にジアザビシクロウンデセン 4.4g(28.9mmol)を加えた後加熱し3時間加熱還流した。溶媒を留去後メタノール 50mlを加え、これを水中に注ぐと白色固体が析出した。これを濾取し水で洗淨し真空乾燥させて目的物4.4gを得た。

【0030】次にこのものの分析データを示す。

(イ) ガラス転移点 52℃

(ロ) 分解点 174℃

(ハ) Mass (M+1)/e = 621

(ニ) <sup>1</sup>H NMR δ 1.55ppm(s, 27H), 2.16(s, 6H), 5.43(s, 1H), 6.88(dd, J=8.3, 2.2Hz, 2H), 6.96(d, J=2.2Hz, 2H), 6.98(d, J=8.3Hz, 2H), 7.08(s, 4H)

(ホ) UV λ<sub>max</sub> 274, 267nm

## 【0031】実施例3

重量平均分子量10,000のm,p-クレゾールノブラック樹脂80重量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩3重量部及び本発明の酸分解性化合物として前記トリス(4-第三ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン17重量部をそれらの全固形分の濃度が24%となるように乳酸エチルセテートに溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過することにより感光液を得た。

【0032】次にこのようにして得られた感光液を、公知の方法で表面処理を行ったクロム蒸着基板上に4,000rpmで30秒間スピンコーターで回転塗布し、表面温度100℃のホットプレート上で90秒間乾燥することにより、膜厚1.0μmのレジスト層を得た。次いでこのレジスト層に、エリオニクス(株)製ELS-3300電子線描画装置を用いて加速電圧20kVで1.3μC/cm<sup>2</sup>のエネルギーの電子線を照射した後、表面温度90℃のホットプレート上で300秒間加熱増感反応を行い、濃度2.38重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に23℃で120秒間浸漬することにより電子線照射部を溶解除去してパターンを得た。この転写パターンは95%以上の残膜を有し断面形状は矩形であった。またその最小線幅は、0.3μmの解像度を有していることが確認された。

## 【0033】実施例4

重量平均分子量20,000のステレン-マレイン酸モノメチルエステル共重合体65.0重量部、酸発生剤としてジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスル

ホン酸塩1.0重量部及び本発明の酸分解性化合物としてビス(4-第三ブトキシカルボニルオキシ-3-メチルフェニル)-4-第三ブトキシカルボニルオキシフェニルメタン30重量部をそれらの全固形分濃度が20%となるようにエチルセロソルブアセテートに溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過することにより感光液を得た。

【0034】次にこのようにして得られた感光液を、公知の方法で表面処理を行ったシリコン基板上に4,000rpmで30秒間スピンコーターで回転塗布し、表面温度80℃のホットプレート上で60秒間乾燥することにより、膜厚1.0μmのレジスト層を得た。次いでこのレジスト層に、パターンの描かれたマスクを介して波長254nmの紫外線を照射した後、表面温度80℃のホットプレート上で300秒間加熱増感反応を行い、濃度2.38重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に23℃で60秒間浸漬することにより、紫外線照射部を溶解除去してパターンを得た。この転写パターンは90%以上の残膜を有し断面形状は矩形であった。またその最小線幅は、0.35μmの解像度を有していることが確認された。

## 【0035】実施例5

重量平均分子量25,000のポリビニルフェノール85重量部、酸発生剤として9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホン酸-p-ニトロベンジルエステル5重量部及び本発明の酸分解性化合物としてトリス(4-第三ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン10重量部をそれらの固形分濃度が20%となるようにジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過することにより感光液を得た。

【0036】次にこのようにして得られた感光液を公知の方法で表面処理を行ったシリコン基板上に4,000rpmで30秒間スピンコーターで回転塗布し、表面温度110℃のホットプレート上で60秒間乾燥することにより、膜厚1.0μmのレジスト層を得た。次いでこのレジスト層に、パターンの描かれたマスクを介して波長365nmの紫外線を照射した後、表面温度80℃のホットプレート上で600秒間加熱増感反応を行い、濃度1.0重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に23℃で60秒間浸漬することにより、紫外線照射部を溶解除去してパターンを得た。この転写パターンは90%以上の残膜を有し断面形状は矩形であった。またその最小線幅は、0.40μmの解像度を有していることが確認された。

## 【0037】

【発明の効果】本発明の酸分解性化合物は放射線照射により発生した酸により容易に分解し、これを用いたポジ型感光放射線レジスト組成物は放射線に対する感度が高く、基板に転写されたパターンは膨潤がなく解像度が極



めて優れ、さらにドライエッチング耐性及び耐熱性に極めて優れているので半導体集積回路の製造に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は抑制剤／固形分と溶解速度との関係を示す図である。図1において横軸は抑制剤／固形分(%)を、又縦軸は溶解速度( $\mu\text{m}/\text{min}$ )をそれぞれ示す。

【図1】

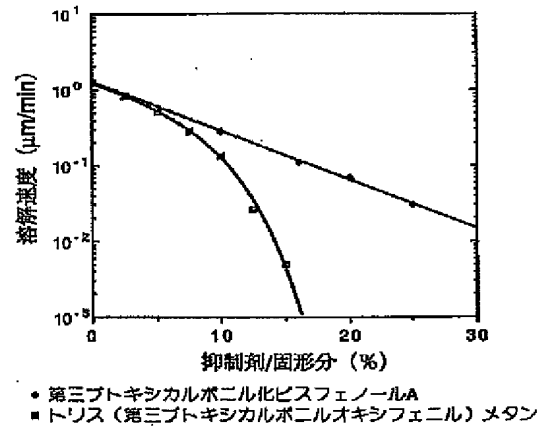


表 (1)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/004

7/029

H 0 1 L 21/027

// C 0 7 C 69/96

識別記号

5 0 3

庁内整理番号

Z 9279-4H

F I

技術表示箇所